

PROCESS AND APPARATUS FOR THE SIMULTANEOUS DEPOSITION OF A PROTECTIVE COATING ON INTERNAL AND EXTERNAL SURFACES OF HEAT-RESISTANT ALLOY PARTS

Veröffentlichungsnr. (Sek.) ☐ US5068127

Veröffentlichungsdatum : 1991-11-26

Erfinder : FOURNES JEAN-PAUL (FR); MORBIOLI RENE J (FR)

Anmelder :: SNECMA (FR)

Veröffentlichungsnummer : ☐ EP0349420, B1

Aktenzeichen:
(EPIDOS-INPADOC-normiert) US19890372889 19890629

Prioritätsaktenzeichen:
(EPIDOS-INPADOC-normiert) FR19880008801 19880630

Klassifikationssymbol (IPC) : C23C10/34 ; C23C10/48 ; C23C16/22 ; C23C16/46

Klassifikationssymbol (EC) : C23C10/08

Korrespondierende Patentschriften CA1338587, DE68902284D, DE68902284T, ☐ FR2633641, IL90775

Bibliographische Daten

In a process for the simultaneous deposition of a protective coating, e.g. an aluminium based coating, on internal and external surfaces of heat-resistant alloy parts, the parts are placed in a box containing a donor material, preferably in the form of granules, comprising the metal to be deposited, and an activator separate from the donor and comprising at least an anhydrous powder of chromium fluoride CrF₃ to provide a source of fluorine. The box is heated to a temperature above 1000 DEG C. and a controlled flow of a carrier gas, reducing or neutral, is introduced into the box so as to establish a circulation of gases in the box whereby fluorinated vapors from thermal decomposition of the CrF₃ activator contact the donor to form a volatile fluoride of the metal to be deposited, and the volatile vapor is carried into contact with the external and internal surfaces of the parts to be coated to deposit the coating thereon.

Daten aus der **esp@cenet** Datenbank -- I2

12 **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

21 Numéro de dépôt: **89401841.5**

51 Int. Cl.⁵: **C 23 C 10/08**
C 23 C 10/50

22 Date de dépôt: **28.06.89**

30 Priorité: **30.06.88 FR 8808801**

43 Date de publication de la demande:
03.01.90 Bulletin 90/01

84 Etats contractants désignés: **DE FR GB**

71 Demandeur: **SOCIETE NATIONALE D'ETUDE ET DE CONSTRUCTION DE MOTEURS D'AVIATION, "S.N.E.C.M.A."**
2, boulevard du Général Martial Valin
F-75015 Paris (FR)

72 Inventeur: **Fournes, Jean-Paul**
17, rue de la Messe Dannemois
F-91490 Milly la Forêt (FR)

Morbioli, René, Jean
36, rue du Bas-Coudray
F-91100 Corbeil (FR)

74 Mandataire: **Moinat, François et al**
S.N.E.C.M.A. Service des Brevets Boîte Postale 81
F-91003 Evry Cédex (FR)

54 **Procédé et dispositif de protection simultanée des surfaces internes et externes, notamment par aluminisation de pièces en alliages résistant à chaud, à base de Ni, Co ou Fe.**

57 Les pièces à revêtir (10a, 10b, 10c) sont chauffées à une température supérieure à 1000°C dans une boîte (1) contenant en outre, et de manière séparée, un corps donneur (9) sous forme de granules comportant le métal à déposer et un corps (5) composé au moins de poudre anhydre de fluorure de chrome Fe_3Cr constituant un activateur, source de fluor. Un débit contrôlé d'un gaz porteur, réducteur ou neutre, est introduit (4) dans la boîte de manière à établir une circulation dans la boîte des vapeurs fluorées (13) obtenues, après décomposition thermique de Fe_3Cr et formation de fluorure volatil à partir du donneur. Un dispositif de mise en oeuvre du procédé est également décrit.

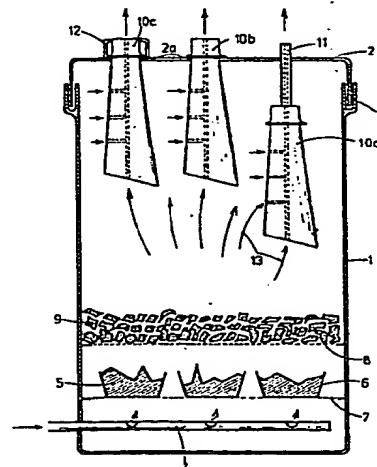


FIG. 1

L'invention concerne un procédé de dépôt simultané d'un revêtement protecteur, notamment à base d'aluminium, à la fois sur les surfaces externes et internes de pièces en alliages résistant à chaud, notamment à base de nickel, cobalt ou fer. Elle concerne également un dispositif adapté à la mise en oeuvre dudit procédé.

FR-A-1 433 497 décrit un procédé d'aluminisation en phase vapeur selon lequel l'aluminium déposé est transféré sans contact solide-solide entre le donneur contenant le métal à déposer et la pièce à revêtir, le donneur réagissant avec un halogénure, notamment un fluorure.

D'autres procédés plus récents, dont un exemple est fourni par US-A-4 132 816 et US-A-4 148 275, proposent une solution pour obtenir une protection améliorée des surfaces internes de pièces creuses, notamment des aubes de turbine refroidies présentant des circuits internes, fins et complexes. Aucun de ces procédés connus ne donne toutefois entière satisfaction. Notamment US-A-4 132 816 et US-A-4 148 275 imposent des modalités complexes de mise en oeuvre utilisant des boîtes à deux compartiments et deux sources distinctes de donneur lorsqu'on doit réaliser une protection à la fois sur des surfaces externes et sur des surfaces internes de pièces.

Des résultats améliorés et une simplification de la mise en oeuvre sont obtenus par le procédé consistant

- (a) à chauffer à une température supérieure à 1000°C une boîte contenant les pièces à revêtir et, de manière séparée, un corps constituant le donneur du métal à déposer, notamment l'aluminium et notamment sous forme de granules et un corps constituant un activateur, composé au moins de fluorure de chrome, F_3Cr , sous forme de poudre anhydre constituant une source de fluor ;

- (b) à établir une circulation dans la boîte des vapeurs fluorées obtenues, d'une part après décomposition thermique de F_3Cr et d'autre part, comportant le fluorure volatil après passage sur ledit donneur, notamment F_3Al , en introduisant dans ladite boîte un débit contrôlé d'un gaz porteur réducteur ou neutre, notamment argon, de manière à obtenir par le contact desdites vapeurs métallisées avec les surfaces externes et internes des pièces un revêtement protecteur, notamment une aluminisation.

Avantageusement, avant l'application dudit procédé conforme à l'invention, une étape antérieure peut permettre d'effectuer un revêtement préalable, notamment des surfaces externes des pièces à revêtir, notamment à base de Cr, Pt ou dépôt complexe de type $M-Cr-Al-Y$, obtenu par tout procédé connu en soi.

Un dispositif adapté à la mise en oeuvre dudit procédé conforme à l'invention se compose d'une boîte placée dans une enceinte susceptible d'être

chauffée et remplie d'un gaz porteur de type argon, éventuellement soumis à un débit contrôlé de circulation. Ladite boîte comporte, à sa partie inférieure, une rampe, raccordée à une alimentation externe sous débit contrôlé, de distribution d'un gaz porteur réducteur ou neutre, par exemple argon. Au-dessus, la boîte comporte des grilles-supports portant d'une part, de la poudre de fluorure de chrome F_3Cr anhydre, éventuellement mélangée à un support inerte de type Al_2O_3 et d'autre part, un donneur solide sous forme de granules d'un alliage du métal à déposer, notamment aluminium. A la partie supérieure de la boîte, sont placées les pièces à revêtir, les orifices de sortie des circuits internes des pièces étant tournés vers l'admission du flux de la phase gazeuse circulant dans la boîte. Selon l'effet recherché, les pièces sont entièrement immergées dans la boîte ou des parties non revêtues sont disposées à l'extérieur de la boîte et sont, éventuellement, recouvertes d'un cache.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront mieux compris à la lecture de la description qui va suivre d'un exemple de réalisation du procédé conforme à l'invention et d'un dispositif de mise en oeuvre dudit procédé, en référence au dessin annexé sur lequel :

- la figure 1 représente une vue schématique en coupe axiale d'une boîte destinée à la mise en oeuvre du procédé de dépôt simultané d'un revêtement protecteur à la fois sur les surfaces externes et internes de pièces en alliages résistant à chaud.

Dans certaines applications des pièces en alliages résistant à chaud, à base de Ni, Co ou Fe, notamment aux moteurs aéronautiques, il est souvent nécessaire de concilier de bonnes caractéristiques de tenue mécanique à chaud et de tenue aux agressions provenant de l'environnement sous forme d'oxydation ou de corrosion de divers agents. Ces exigences conduisent à prévoir sur ce type de pièces un revêtement protecteur. Un procédé couramment utilisé selon FR-A-1 433 497 de dépôt en phase vapeur s'est révélé inefficace lorsqu'il s'agit d'étendre ce dépôt protecteur sur les surfaces internes de pièces complexes dont des exemples d'applications sur moteurs aéronautiques sont fournis par des rampes de distribution de carburant ou par des aubes refroidies de turbine comportant des circuits internes, fins et complexes. Le procédé conforme à l'invention permet d'obtenir le dépôt simultané d'un revêtement protecteur à la fois sur les surfaces externes et les surfaces internes de ce type de pièces, dans des conditions facilitant la mise en oeuvre tout en assurant l'obtention de résultats satisfaisants.

Le dispositif de mise en oeuvre représenté schématiquement à la figure 1 comporte une boîte 1 munie d'un couvercle 2 coopérant au niveau d'un rebord 3. Cette boîte 1 est placée dans une enceinte de traitement de tout type connu dans une atmosphère protectrice, par exemple sous argon, ladite

enceinte étant équipée de moyens de chauffage, notamment électriques. A la partie inférieure de la boîte 1 est placée une rampe 4 raccordée à un moyen externe de tout type connu d'alimentation en gaz porteur qui peut être de type réducteur ou neutre, par exemple et de préférence de l'argon. L'arrivée à la rampe de distribution 4 est munie d'un moyen connu de réglage du débit de gaz, par exemple une vanne. Le réglage de ce débit tient compte du volume de la boîte 1, de son taux de remplissage en pièces à revêtir et peut éventuellement être déterminé par un essai simple à réaliser, une circulation suffisante correspondant à la qualité recherchée du revêtement obtenu. Au-dessus, est disposé un lit 5 de fluorure de chrome F_3Cr , sous forme de poudre anhydre, éventuellement mélangée à un support inerte de type Al_2O_3 , placé par exemple dans des coupelles 6 posées sur une grille-support 7. Une grille-support supérieure 8 porte un donneur 9 grossièrement concassé, par exemple sous forme de granules de dimensions supérieures à quatre millimètres et qui peut être, lorsque le métal à déposer est l'aluminium, en un alliage de type CA 30, à 70% Cr et 30% Al, en pourcentages pondéraux de composition. A la partie supérieure de la boîte 1, sont disposées les pièces 10 à revêtir. Lorsqu'une protection complète de la pièce est recherchée, les pièces, telles que 10a représentée à la figure 1, sont complètement immergées dans la boîte 1 et peuvent être suspendues par tout moyen connu, par exemple un support 11 dans lequel est ménagé un passage permettant la circulation du gaz de l'intérieur de la pièce vers l'extérieur de la boîte. Le support 11 peut notamment être constitué par un tube. Lorsqu'une protection est prévue avec épargne, la partie non revêtue est maintenue à l'extérieur de la boîte 1, comme dans le cas des pièces 10b et 10c représentées à la figure 1, traversant des passages 2a ménagés sur le couvercle 2 de la boîte 1. Un cache tel que 12 peut être utilisé pour masquer la partie de pièce non revêtue. Dans certains cas, une circulation externe à faible débit du gaz protecteur suffit pour que le courant de gaz non réactif créé autour de la partie non revêtue, par exemple de la pièce 10b, empêche tout dépôt sur cette partie.

Le procédé de protection conforme à l'invention utilisant un dispositif du type qui vient d'être décrit se déroule de la manière ci-après décrite.

L'enceinte de traitement contenant la boîte 1 est portée à une température supérieure à $1000^\circ C$, à une vitesse de montée approximative de $17^\circ C$ par minute. Une température de maintien couramment utilisée selon l'invention et donnant des résultats satisfaisants est de $1150^\circ C$. A cette température, la décomposition thermique du fluorure de chrome F_3Cr utilisé est lente, progressive et constante. En fonction des volumes respectifs en présence, la présence d' Al_2O_3 peut éventuellement modérer le débit des vapeurs fluorées obtenues. Sous l'influence du courant d'argon débité dans la boîte 1, il se produit à partir de ce moment, un balayage continu du donneur 9 qui fournit du fluorure d'aluminium très volatil, puis, des pièces 10 à revêtir, la circulation se faisant notamment à l'intérieur

desdites pièces 10, de manière régulière et continue durant le temps de maintien du traitement. Pour une température de $1150^\circ C$, un temps de maintien de deux heures est généralement suffisant. Des températures et des temps de maintien différents peuvent être utilisés et ces paramètres sont aisément déterminés d'après les résultats satisfaisants obtenus lors d'un essai préalable, en fonction des paramètres de traitements connus pour l'alliage constituant les pièces à traiter. Les superalliages, notamment à base de Ni, Co ou Fe, couramment utilisés dans les applications sur pièces de moteurs aéronautiques conduisent généralement à adopter des températures comprises entre $1050^\circ C$ et $1150^\circ C$ et des temps de maintien compris entre deux et cinq heures. Dans l'exemple d'aubes 10 représentées à la figure 1, le courant gazeux symbolisé par les flèches 13 est en contact avec la paroi extérieure des aubes et traverse les circuits internes de refroidissement de l'aube en pénétrant par les événements et les orifices ménagés sur les bords et les parois de l'aube et en sortant par l'ouverture ménagée au niveau du pied de l'aube. La réaction bien connue, notamment par FR-A-1 433 497, d'aluminisation des surfaces par F_3Al , avec dépôt et diffusion d'aluminium se produit ainsi, créant le revêtement protecteur recherché.

Le procédé de protection conforme à l'invention qui vient d'être décrit présente en outre l'avantage de pouvoir être associé sans modification des conditions de mise en oeuvre à un procédé global plus complexe de protection de pièces. En effet, une étape préalable peut être effectuée, permettant de réaliser par tout procédé connu, un dépôt de Cr, Pt ou d'un alliage de type M Cr AlY qui est notamment appliqué sur les surfaces externes des pièces, cette étape étant suivie d'une protection réalisée selon l'invention, notamment une aluminisation.

Revendications

1. Procédé de dépôt simultané d'un revêtement protecteur, notamment à base d'aluminium, à la fois sur les surfaces externes et internes de pièces en alliages résistant à chaud, notamment à base de Ni, Co, Fe caractérisé en ce qu'il consiste :

- (a) à chauffer à une température supérieure à $1000^\circ C$ une boîte contenant les pièces à revêtir et, de manière séparée, un corps constituant le donneur du métal à déposer, notamment l'aluminium et notamment sous forme de granules et un corps constituant un activateur, composé au moins de fluorure de chrome F_3Cr , sous forme de poudre anhydre, constituant une source de fluor ;

(b) à établir une circulation dans la boîte des vapeurs fluorées obtenues, d'une part après décomposition thermique de F_3Cr et, d'autre part, comportant le fluorure volatil obtenu après passage sur ledit donneur, notamment F_3Al , en introduisant dans la boîte un débit contrôlé d'un gaz

4. Dispositif de traitement destiné à la mise en oeuvre du procédé conforme à l'une des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce qu'il se compose d'une boîte (1) placée dans une

tion 4 dans lequel (1) les parties de am'agements (2a) permettant de disposer à l'extérieur d'ladit boîte (1) les parties de pièces non revêtues à l'issu du traitement.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

4

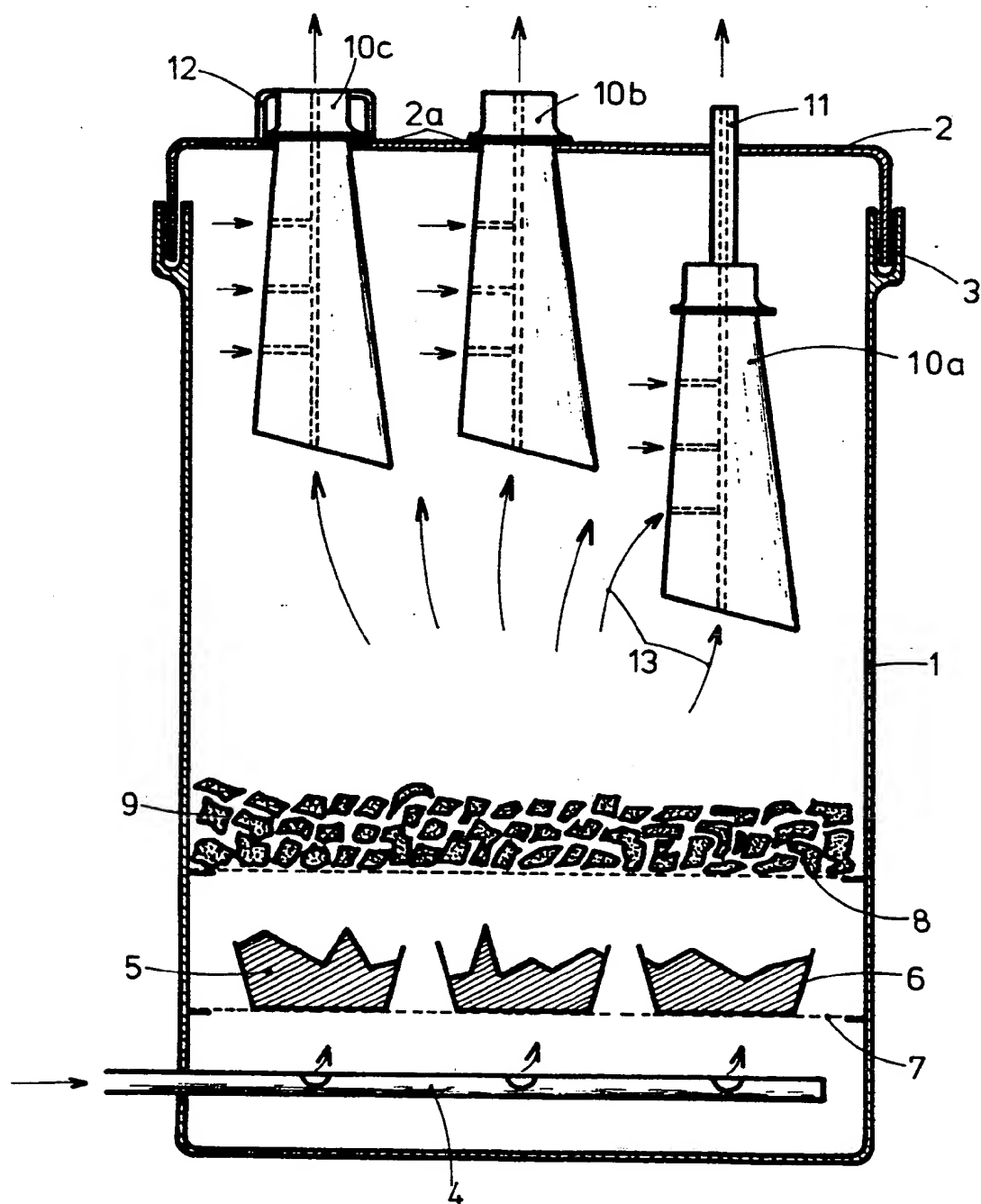


FIG : 1



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
Y	FR-A-2 306 276 (LE SECRETAIRE D'ETAT A LA DEFENCE DU ROYAUME UNI DE GRANDE BRETAGNE ET D'IRLANDE DU NORD) * Revendications 1,7,11-14; page 5, lignes 16-26; figure 1 * ---	1,4	C 23 C 10/08 C 23 C 10/50
Y	US-A-28 870 407 (W. KOCH) * Figure 1; revendications 1-10; colonne 5, ligne 57 * ---	1,4	
A	* Figure 1 * ---	5	
A	FR-A-2 576 916 (C.N.R.S.) * Revendications 1,8-11; figures 1,2 * ---	1,2,4	
A	GB-A- 827 132 (O.N.E.R.A.) * Revendications 1-5; page 1, colonne de droite, lignes 44-64 * ---	1	
A	EP-A-0 024 802 (THE SECRETARY OF STATE FOR DEFENCE IN HER BRITANNIC MAJESTY'S GOVERNMENT OF THE UNITED KINGDOM OF GREAT BRITAIN AND NORTHERN IRELAND WHITEHALL) * Revendications 1-3,5; page 4, lignes 28-32 * ---	3	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C 23 C
A	US-A-2 816 048 (P. GALMICHE et al.) ---		
A	REVUE DE METALLURGIE: MEMOIRES ET ETUDES SCIENTIFIQUES, vol. 85, no. 6, juin 1988, pages 327-335, Paris, FR; A. GALERIE et al.: "Aspects thermodynamiques de la cémentation activée en caisse: cas de l'aluminisation ou de la boruration du fer en ciment fluoré" -----		
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 26-09-1989	Examineur ELSEN D.B.A.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EP FORM 1503 (03.82) (P0402)